

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-086586

(43)Date of publication of application : 20.03.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

C01G 25/00

C23C 16/18

C23C 16/40

H01L 27/105

H01L 41/08

H01L 41/18

H01L 41/22

(21)Application number : 2001-278229

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.2001

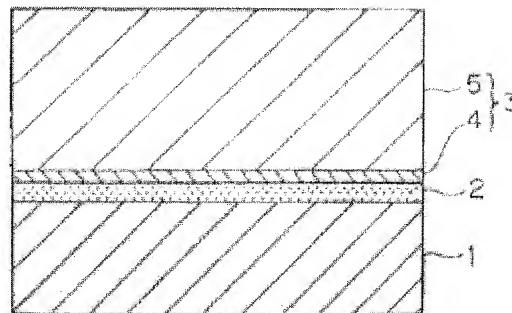
(72)Inventor : SAKURAI ATSUSHI  
NAMIKAWA TADAHIRO

## (54) ORIENTATIONAL FERROELECTRIC THIN FILM ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an orientational ferroelectric thin film element, which is provided with a highly oriented ferroelectric thin film on a substrate, has proper characteristic and can be manufactured at a low cost, and to provide a method for efficiently manufacturing the same.

SOLUTION: In the ferroelectric thin film element provided with the ferroelectric thin film 3 composed of a Pb system perovskite oxide formed on a conductive thin film 2 formed on the substrate 1, the conductive thin film 2 is a polycrystalline conductive thin film, the ferroelectric thin film 3 is provided with a first ferroelectric thin film 4 composed of the Pb system perovskite oxide and changes its composition from an interface with the polycrystalline conductive thin film 2 in the direction of a film thickness and a second ferroelectric thin film 5 which is formed on the first ferroelectric thin film 4 and has a composition constant in the direction of the film thickness, and the first and second ferroelectric films 4 and 5 have constitutions in each of which a c-axis grows in uniaxial orientation vertical with respect to the substrate.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-86586  
(P2003-86586A)

(43) 公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 4 G 0 4 8
C 0 1 G 25/00		C 0 1 G 25/00	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/18		C 2 3 C 16/18	5 F 0 5 8
16/40		16/40	5 F 0 8 3
H 0 1 L 27/105		H 0 1 L 27/10	4 4 4 C
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-278229 (P2001-278229)

(22) 出願日 平成13年9月13日 (2001.9.13)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 櫻井 敦

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72) 発明者 南川 忠洋

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(74) 代理人 100092071

弁理士 西澤 均

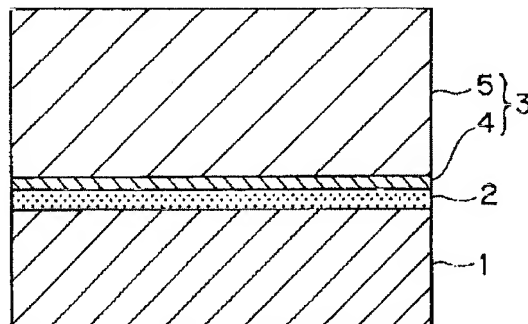
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配向性強誘電体薄膜素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基板上に高度に配向した強誘電体薄膜を備え、特性が良好で、低コストで製造することが可能な配向性強誘電体薄膜素子、及び該配向性強誘電体薄膜素子を効率よく製造することが可能な製造方法を提供する。

【解決手段】 基板1上に形成された導電性薄膜2上に形成されたPb系ペロブスカイト酸化物からなる強誘電体薄膜3とを具備する強誘電体薄膜素子において、導電性薄膜2を多結晶導電性薄膜とし、強誘電体薄膜3を、Pb系ペロブスカイト酸化物からなり、多結晶導電性薄膜2との界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜4と、第1の強誘電体薄膜4上に形成された、膜厚方向に向かって組成が一定の第2の強誘電体薄膜5とを備えているとともに、第1及び第2の強誘電体薄膜4、5が、c軸が基板1に対して垂直に1軸配向成長している構成とする。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】基板と、

前記基板上に形成された導電性薄膜と、

前記導電性薄膜上に形成されたPb系ペロブスカイト酸化物からなる強誘電体薄膜とを具備する強誘電体薄膜素子であって、

前記導電性薄膜が導電性成分を多結晶成長させることにより形成された多結晶導電性薄膜であり、

前記強誘電体薄膜が、 $ABO_3$ で表されるAサイトの構成元素がPb又はPbに少なくともLaを含有させたものであり、Bサイトの構成元素がTi、Zr、Mg、及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種であるPb系ペロブスカイト酸化物から形成されており、かつ、前記導電性薄膜上に形成された、前記多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜と、前記第1の強誘電体薄膜上に形成された、膜厚方向に向かって組成が一定である第2の強誘電体薄膜を備えているとともに、前記第1の強誘電体薄膜と前記第2の強誘電体薄膜の境界部において前記第1の強誘電体薄膜と前記第2の強誘電体薄膜の組成がほぼ等しく、かつ、基板に対してc軸が垂直に1軸配向成長していることを特徴とする配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項2】前記強誘電体薄膜を構成するPb系ペロブスカイト酸化物が、式： $(Pb_xM_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$ で表わされる強誘電体材料からなるものであることを特徴とする請求項1記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項3】前記第1の強誘電体薄膜においては、前記式： $(Pb_xM_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$ のyの値が0.05以上0.6以下であって、前記多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって増加していることを特徴とする請求項2記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項4】前記第1の強誘電体薄膜においては、前記yの値の変化が、膜厚1nmあたり0.001以上0.1以下であることを特徴とする請求項3記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項5】前記第1の強誘電体薄膜の膜厚が、5nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項6】前記基板が、Si、 $Al_2O_3$ 、又はダイアモンドの単結晶基板であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項7】前記多結晶導電性薄膜が、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、及びPdからなる群より選ばれる少なくとも1種を50%以上含有する金属膜であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の配向性強誘電体薄膜素子。

【請求項8】基板上に多結晶導電性薄膜を形成する工程と、前記多結晶導電性薄膜上に、 $ABO_3$ で表されるAサイ

トの構成元素がPb又はPbに少なくともLaを含有させたものであり、Bサイトの構成元素がTi、Zr、Mg、及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種であるPb系ペロブスカイト酸化物からなる、c軸が基板に対して垂直に1軸配向成長している強誘電体薄膜を形成する工程とを含む強誘電体薄膜素子の製造方法であって、

前記強誘電体薄膜を形成する工程が、前記多結晶導電性薄膜上に強誘電体薄膜原料を、組成比率を変化させながら供給して前記多結晶導電性薄膜界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜を形成する工程と、前記第1の強誘電体薄膜上に、強誘電体薄膜原料を組成比率が一定となるように供給して、膜厚方向に向かって組成が一定である第2の強誘電体薄膜を形成する工程とを備えていることを特徴とする配向性強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項9】前記強誘電体薄膜を構成するPb系ペロブスカイト酸化物が、式： $(Pb_xM_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$ で表わされる強誘電体材料からなるものであり、

前記強誘電体薄膜原料を、組成比率を変化させながら供給することにより、前記yの値が0.05以上0.6以下であって、前記多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって増加するようなPb系ペロブスカイト酸化物薄膜を、前記第1の強誘電体薄膜として形成することを特徴とする請求項8記載の配向性強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項10】前記第1の強誘電体薄膜の成長速度が5nm/分以上100nm/分以下であることを特徴とする請求項8又は9記載の配向性強誘電体薄膜素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、基板上に高度に配向した強誘電体薄膜が形成された強誘電体薄膜素子及びその製造方法に関し、詳しくは、DRAM、強誘電性RAM (Ferroelectric RAM) 用キャパシター、焦電素子、マイクロアクチュエータ、薄膜コンデンサ、小型圧電素子などに応用することが可能な配向性強誘電体薄膜素子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】単結晶基板上に、残留分極の大きなPZT、PLZTなどのPb系ペロブスカイト酸化物からなる強誘電体薄膜を形成した配向性強誘電体薄膜素子は、自発分極を一方に揃えることが可能で、大きな分極値とスイッチング特性を得ることができるという特徴を有しており、高密度記録媒体としても広い用途があるものと期待されている。

【0003】そのため、単結晶基板上に、PbTiO<sub>3</sub>、(Pb、La)TiO<sub>3</sub> (PLT)、PZT、PLZT、Pb(Mg、Nb)O<sub>3</sub> (PMN) などのPb系

ペロブスカイト化合物の配向性薄膜を形成する方法が盛んに研究、開発され、実用されるに至っている。

【0004】しかし、単結晶基板上に、結晶性の良好な1軸配向の強誘電体酸化物薄膜が形成された上記のような配向性強誘電体薄膜素子を得ることは、以下に述べるような理由から、必ずしも容易ではないのが実情である。

【0005】(1) Pb系ペロブスカイト強誘電体は相転移温度以上の高温でなければ形成されないため、薄膜形成後の冷却過程において相転移に伴う応力を緩和するために90°ドメインが形成されやすい。一般に、90°ドメインの形成を抑制するために、薄膜に対して圧縮応力を与える方法が有効であることから、通常は、熱膨張係数の大きい基板を用いて、成膜終了の冷却過程において基板の熱収縮力により薄膜に対して圧縮応力をかけることが行われる。しかし、この方法は、単結晶基板が、Si基板やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板などの、熱膨張係数が小さい材料からなる基板である場合には、薄膜に対して圧縮応力をかける効果が不十分になり、90°ドメインの形成を十分に抑制することが困難である。

【0006】(2) また、これまでに、表面にPt/Ti電極を形成したSi基板上に配向性のPZTを形成する方法として、レーザーアブレーション(Pulsed Laser Deposition)法により、Pt/Ti/Si基板上にPbTiO<sub>3</sub>をテンプレート層として基板に形成し、その上にゾルーゲル法によりPZT膜を配向成長させる方法が開発されている(Jpn. J. Appl. Phys. Vol137(1998), L5128)が、この従来の方法によれば、PbTiO<sub>3</sub>層を形成するには、約10<sup>-6</sup>Pa以上の超高真空中で形成することが必要で、成膜チャンバーなど真空系設備のコストが大幅に増大するとともに、製造時の工程数が増えてコストの増大を招くという問題点がある。

【0007】さらに、高価な単結晶基板を用いることを必須とする場合には、コストの増大を招くという問題点がある。

【0008】本願発明は、上記問題点を解決するものであり、基板上に高度に配向した強誘電体薄膜を備え、特性が良好で、低コストで製造することが可能な配向性強誘電体薄膜素子、及び該配向性強誘電体薄膜素子を効率よく製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題が解決しようとする手段】上記目的を達成するために、本願発明(請求項1)の配向性強誘電体薄膜素子は、基板と、前記基板上に形成された導電性薄膜と、前記導電性薄膜上に形成されたPb系ペロブスカイト酸化物からなる強誘電体薄膜とを具備する強誘電体薄膜素子であって、前記導電性薄膜が導電性成分を多結晶成長させることにより形成された多結晶導電性薄膜であり、前記強誘電体薄膜が、ABO<sub>3</sub>で表されるAサイトの構成

元素がPb又はPbに少なくともLaを含有させたものであり、Bサイトの構成元素がTi、Zr、Mg、及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種であるPb系ペロブスカイト酸化物から形成されており、かつ、前記導電性薄膜上に形成された、前記多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜と、前記第1の強誘電体薄膜上に形成された、膜厚方向に向かって組成が一定である第2の強誘電体薄膜を備えているとともに、前記第1の強誘電体薄膜と前記第2の強誘電体薄膜の境界部において前記第1の強誘電体薄膜と前記第2の強誘電体薄膜の組成がほぼ等しく、かつ、基板に対してc軸が垂直に1軸配向成長していることを特徴としている。

【0010】本願発明(請求項1)の配向性強誘電体薄膜素子は、基板上に形成された導電性薄膜上に、強誘電体薄膜が配設された構造を有する強誘電体薄膜素子において、(a)導電性薄膜を多結晶導電性薄膜とし、(b)強誘電体薄膜を、上記のPb系ペロブスカイト酸化物からなり、多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜と、第1の強誘電体薄膜上に形成された、膜厚方向に向かって組成が一定の第2の強誘電体薄膜とを備えているとともに、第1の強誘電体薄膜と第2の強誘電体薄膜の境界部において両者の組成がほぼ等しく、かつ、強誘電体薄膜を構成する第1の強誘電体薄膜と第2の強誘電体薄膜が基板に対してc軸が垂直に1軸配向成長した構成としているので、自発分極を一方向に揃えることが可能で、大きな分極値とスイッチング特性を得ることが可能であって、高密度記録媒体としても利用することが可能な配向性強誘電体薄膜素子を得ることが可能になる。

【0011】すなわち、基板上に形成された導電性薄膜上に、Pb系ペロブスカイト酸化物からなる強誘電体薄膜が設けられた構造を有する強誘電体薄膜素子は、強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させる方法によっても得ることが可能であり、かかる強誘電体薄膜素子も良好な特性を示すが、強誘電体薄膜としてエピタキシャル膜を形成しようとする、下地となる導電性薄膜が単結晶でなければならず、そのためには、導電性薄膜が形成される基板として、高価な酸化物単結晶基板を用いるか、複雑な積層構造が形成された基板(例えば、Si基板)を用いることが必要となり、製造工程の複雑化やコストの増大を招くことになるが、本願発明においては、強誘電体薄膜が、多結晶導電性薄膜上に形成されているとともに、基板に対してc軸が垂直に1軸配向成長した構造を有するペロブスカイト系酸化物薄膜であることから、導電性薄膜が形成される基板として、高価な酸化物単結晶基板や、複雑な積層構造が形成された基板を用いることが不要になり、低コストで特性の良好な配向性強誘電体薄膜素子を得ることが可能になる。なお、c軸が基板に対して垂直に1軸配向成長した構造を有するペロブスカ

イト系酸化物薄膜は、エピタキシャル成長させたペロブスカイト系酸化物薄膜と同様に、誘電率が低い、残留分極が大きい、焦電係数が大きい、絶縁性が高いという特徴を備えており、エピタキシャル成長させた強誘電体薄膜を備えた配向性強誘電体薄膜素子と同等、あるいはそれに準じる性能を備えた配向性強誘電体薄膜素子を得ることが可能になる。

【0012】また、請求項2の配向性強誘電体薄膜素子は、前記強誘電体薄膜を構成するPb系ペロブスカイト酸化物が、式： $(Pb_xM_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$ で表わされる強誘電体材料からなるものであることを特徴としている。

【0013】強誘電体薄膜を構成するPb系ペロブスカイト酸化物が、式： $(Pb_xM_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$ で表わされる強誘電体材料、すなわちチタン酸ジルコン酸鉛系材料からなるものである場合、より特性に優れた配向性強誘電体薄膜素子を得ることが可能になる。

【0014】また、請求項3の配向性強誘電体薄膜素子は、前記第1の強誘電体薄膜においては、前記式： $(Pb_xM_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$ のyの値が0.05以上0.6以下であって、前記多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって増加していることを特徴としている。

【0015】第1の強誘電体薄膜においては、式： $(Pb_xM_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$ のyの値を0.05以上0.6以下とし、かつ、多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって増加するようにした場合、より確実に所望の特性を実現することが可能になり、本願発明をさらに実効あらしめることができる。なお、yの値を0.05以上0.6以下としたのは、yの値が0.05未満になると、第1の強誘電体薄膜を構成するPb系ペロブスカイト酸化物の格子定数の変化が大きすぎて、結晶成長が良好に進行せず、また、yの値が0.6を超えると、相転移が生じ結晶性が劣化することによる。

【0016】また、請求項4の配向性強誘電体薄膜素子は、前記第1の強誘電体薄膜においては、前記yの値の変化が、膜厚1nmあたり0.001以上0.1以下であることを特徴としている。

【0017】第1の強誘電体薄膜におけるyの値の変化を、膜厚1nmあたり0.001以上0.1以下とした場合、さらに確実に所望の特性を実現することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。なお、yの変化を、膜厚1nmあたり0.001以上0.1以下としたのは、yの変化が0.001未満になると、変化が小さすぎて実用的ではなく、また、yの変化が0.1を超えると、変化が大きすぎて強誘電体薄膜の結晶性が低下することによる。

【0018】また、請求項5記載の配向性強誘電体薄膜素子は、前記第1の強誘電体薄膜の膜厚が、5nm以上100nm以下であることを特徴としている。

【0019】第1の強誘電体薄膜の膜厚を、5nm以上100nm以下とした場合、さらに確実に所望の特性を実現することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。なお、第1の強誘電体薄膜の膜厚を5nm～100nmとしたのは、膜厚が5nm未満では、第2の強誘電体薄膜に十分な応力を加えることができず、90°ドメインの発生を抑制することができないためであり、また、膜厚が100nmを超えると、厚すぎて実用的ではないことによる。

【0020】また、請求項6の配向性強誘電体薄膜素子は、前記基板が、Si、 $Al_2O_3$ 、又はダイヤモンドの単結晶基板であることを特徴としている。

【0021】本願発明においては、上述のごとく、単結晶基板を用いることが必須の要件となるものでないが、基板として、Si、 $Al_2O_3$ 、又はダイヤモンドの単結晶基板を用いた場合には、その上に結晶性の良好な多結晶導電性薄膜を成長させることが可能になる。

【0022】また、請求項7の配向性強誘電体薄膜素子は、前記多結晶導電性薄膜が、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、及びPdからなる群より選ばれる少なくとも1種を50%以上含有する金属膜であることを特徴としている。

【0023】多結晶導電性薄膜はAu、Pt、Pd、Rh、Ir、Pdのうちのいずれかを主成分とするものであることが好ましい。これは、Pb系ペロブスカイト酸化物と格子定数がほぼ等しいため、強誘電体薄膜が結晶化しやすく、かつPb系ペロブスカイト酸化物を成膜する高温の成膜条件下において安定であることによる。

【0024】また、本願発明（請求項8）の配向性強誘電体薄膜素子の製造方法は、基板上に多結晶導電性薄膜を形成する工程と、前記多結晶導電性薄膜上に、 $ABO_3$ で表されるAサイトの構成元素がPb又はPbに少なくともLaを含有させたものであり、Bサイトの構成元素がTi、Zr、Mg、及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種であるPb系ペロブスカイト酸化物からなる、c軸が基板に対して垂直に1軸配向成長している強誘電体薄膜を形成する工程とを含む強誘電体薄膜素子の製造方法であって、前記強誘電体薄膜を形成する工程が、前記多結晶導電性薄膜上に強誘電体薄膜原料を、組成比率を変化させながら供給して前記多結晶導電性薄膜界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜を形成する工程と、前記第1の強誘電体薄膜上に、強誘電体薄膜原料を組成比率が一定となるように供給して、膜厚方向に向かって組成が一定である第2の強誘電体薄膜を形成する工程とを備えていることを特徴としている。

【0025】本願発明（請求項8）の配向性強誘電体薄膜素子の製造方法は、基板上に多結晶導電性薄膜を形成した後、多結晶導電性薄膜上にPb系ペロブスカイト酸化物からなる、c軸が基板に対して垂直に1軸配向成長

している強誘電体薄膜を形成するようにしているとともに、強誘電体薄膜を形成する工程では、多結晶導電性薄膜上に強誘電体薄膜原料を、組成比率を変化させながら供給して多結晶導電性薄膜界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜を形成し、第1の強誘電体薄膜上に、強誘電体薄膜原料を組成比率が一定となるように供給して、膜厚方向に向かって組成が一定である第2の強誘電体薄膜を形成するようにしているの、自発分極を一方に揃えることが可能で、大きな分極値とスイッチング特性を得ることが可能であって、高密度記録媒体としても利用することが可能な配向性強誘電体薄膜素子を得ることが可能になる。

【0026】また、請求項9の配向性強誘電体薄膜素子の製造方法は、前記強誘電体薄膜を構成するPb系ペロブスカイト酸化物が、式： $(\text{Pb}_x\text{M}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ で表わされる強誘電体材料からなるものであり、前記強誘電体薄膜原料を、組成比率を変化させながら供給することにより、前記yの値が0.05以上0.6以下であって、前記多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって増加するようなPb系ペロブスカイト酸化物薄膜を、前記第1の強誘電体薄膜として形成することを特徴としている。

【0027】強誘電体薄膜原料を組成比率を変化させながら供給することにより、yの値が0.05以上0.6以下であって、多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって増加するようなPb系ペロブスカイト酸化物薄膜を第1の強誘電体薄膜として形成することにより、自発分極を一方に揃えることが可能で、大きな分極値とスイッチング特性を得ることが可能であって、高密度記録媒体としても利用することが可能な配向性強誘電体薄膜素子をより確実に製造することが可能になり、本願発明をさらに実効あらしめることができる。

【0028】また、請求項10の配向性強誘電体薄膜素子の製造方法は、前記第1の強誘電体薄膜の成長速度が5nm/分以上100nm/分以下であることを特徴としている。

【0029】第1の強誘電体薄膜の成長速度は、5nm/分以上100nm/分以下であることが望ましいが、これは、5nm/分以下では速度が遅すぎて実用的でなく、100nm/分以上では速度が速すぎて結晶性の良好な強誘電体膜が成長しないことによる。

【0030】

【実施例】以下、本願発明の実施例を示して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。図1は本願発明の一実施例にかかる配向性強誘電体薄膜素子を示す断面図である。

【0031】この配向性強誘電体薄膜素子は、直径が3インチの、結晶Si(100)からなり、表面に多結晶の酸化膜( $\text{SiO}_2$ )が形成された基板1と、基板1上に形成された多結晶のPt-Ti膜(多結晶導電性薄

膜)2と、多結晶導電性薄膜2上に形成されたPb系ペロブスカイト酸化物からなる強誘電体薄膜3とを備えており、強誘電体薄膜3は、多結晶導電性薄膜2との界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜4と、第1の強誘電体薄膜4上に形成された、膜厚方向に向かって組成が一定である第2の強誘電体薄膜5とを備えた2層構造を有している。なお、この実施形態では、第1の強誘電体薄膜4の多結晶導電性薄膜2との界面における組成は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ であり、第2の強誘電体薄膜5との境界部における組成は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ である。また、第2の強誘電体薄膜5の組成は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ で、第1の強誘電体薄膜4の第2の強誘電体薄膜5との境界部における組成と同一になっている。また、この配向性強誘電体薄膜素子において、強誘電体薄膜3は、基板1に対してc軸が垂直に1軸配向成長している。

【0032】次に、この配向性強誘電体薄膜素子の製造方法について説明する。

(1)まず、基板1として、直径が3インチのSi(100)基板を用意し、これを、アセトン、エタノールなどの有機溶媒中で超音波洗浄する。ただし、本願発明において基板は、Si(100)に限られるものではなく、Si(111)やSi(110)なども使用することが可能である。さらに、ガラス基板や、ダイヤモンドなどの単結晶も使用することが可能である。

【0033】(2)それから、この表面に多結晶の酸化膜( $\text{SiO}_2$ )が形成された基板1上に、DCマグネトロンスパッタリング装置を用いて、全圧：0.2Pa(酸素分圧：0.02Pa) 基板温度：400℃の条件で、膜厚50nmのTi薄膜、及び膜厚300nmのPt薄膜を連続して多結晶成長させることによりTi膜及びPt膜を成膜し、Ti膜とその上に形成されたPt膜からなる2層構造の多結晶導電性薄膜2を形成する。なお、Ti薄膜及びPt薄膜は、電子ビーム真空蒸着法、RFスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、ECRスパッタリング法やMOCVD法などにより形成することも可能である。

【0034】(3)次に、図2に示すようなMOCVD装置を用いて、多結晶導電性薄膜2上に強誘電体薄膜3を成長させる。

【0035】なお、この実施例で用いたMOCVD装置は、図2に示すように、真空ポンプ26により内部を真空吸引することができるよう構成された真空容器21を備えており、この真空容器21には、ガス混合器25からのガスを内部に供給するためのガス吹き出しノズル22、基板24を加熱するための基板加熱ヒータ23が配設されている。さらに、このMOCVD装置は、Pbのプリカーサである $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ (固体)を気化させるための固体気化器31、Zrのプリカーサである $\text{Zr}(\text{O-T-C}_4\text{H}_9)_4$ (液体)を気化させるための液体



気化器32、及びTiのプリカーサであるTi( $\text{O-i-C}_3\text{H}_7$ )<sub>4</sub>(液体)を気化させるための液体気化器33を備えており、固体気化器31、液体気化器32及び33において発生したPb、Zr、Tiの薄膜原料気体はそれぞれ、マスフローコントローラ28、29、30を経て供給されるArガス(キャリアガス)35、36、37により真空容器21まで運ばれるとともに、O<sub>2</sub>ガス34がマスフローコントローラ27を経て真空容器21に供給されるように構成されている。

【0036】この実施例においては、上述のように構成されたMOCVD装置を用いて、PbとZrのキャリアガスの流量を制御することにより、真空容器21に供給される薄膜原料気体の組成を段階的に変化させて、多結晶導電性薄膜2との界面から膜厚方向に向かって組成が段階的に変化する(すなわち、Zrの割合が多結晶導電性薄膜2との界面から膜厚方向に向かって増加する)第1の強誘電体薄膜(膜厚約50nm)4と、第1の強誘電体薄膜4上に形成された、膜厚方向に向かって組成が一

定である第2の強誘電体薄膜(膜厚約450nm)5を形成することにより、図1に示すような配向性強誘電体薄膜素子を作製した。

【0037】具体的には、全圧:1000Pa(酸素分圧:500Pa)、基板温度:700℃の条件で、多結晶導電性薄膜2上に、膜厚約50nmの第1の強誘電体薄膜4及び膜厚約450nmの第2の強誘電体薄膜5からなる、膜厚が約500nmの強誘電体薄膜(PZT(チタン酸ジルコン酸鉛)薄膜)3を成長させた。

【0038】なお、この実施例においては、第1の強誘電体薄膜4の組成を、Pb(Zr<sub>0.20</sub>Ti<sub>0.80</sub>)O<sub>3</sub>からPb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>の範囲で変動させるとともに、第2の強誘電体薄膜5の組成をPb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>一定とした。なお、強誘電体薄膜(PZT薄膜)3の詳細な成膜条件を表1に示す。

【0039】

【表1】

項目	気化温度(℃)	キャリアガス流量(sccm)	気化器圧力(Pa)
Pb原料	130	100(Ar)	500
Zr原料	35	50(Ar)	500
Ti原料	50	50(Ar)	500
酸素ガス	—	500	—

【0040】また、図3に、上記のようにして形成された、多結晶導電性薄膜2との界面から膜厚方向に向かってZrの割合が段階的に増加する第1の強誘電体薄膜4と、第1の強誘電体薄膜4上に形成された、膜厚方向に向かって組成が一定である第2の強誘電体薄膜5を備えたPb(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub>の組成で表わされる強誘電体薄膜3におけるyで表わされる組成の変化(すなわちZrの割合の変化)の状態を示す。図3より、強誘電体薄膜3を構成する第1の強誘電体薄膜4のyの値が段階的に変化していること、第2の強誘電体薄膜5のyの値が一定になっていること、第1と第2の強誘電体薄膜4、5の界面における第1の強誘電体薄膜4のyの値と、第2の強誘電体薄膜5のyの値がほぼ同一であることがわかる。

【0041】[比較例]図4は、比較例にかかる強誘電体薄膜素子を示す図である。この比較例の強誘電体薄膜素子は、単結晶Si(100)からなる基板51と、基板51上に形成された多結晶のPt-Ti膜(多結晶導電性薄膜)52と、多結晶導電性薄膜52上に形成された、膜厚方向に向かって組成が一定であるPb系ペロブスカイト酸化物からなる強誘電体薄膜(Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>薄膜)53とを備えた構成を有している。

【0042】なお、この比較例の強誘電体薄膜素子は、以下のようにして作製した。

(1)上記実施例の場合と同様にして、単結晶Si(100)からなる基板51上に、DCマグネトロンスパッタリング法により、全圧:0.2Pa(酸素分圧:0.02Pa)、基板温度:400℃の条件で、膜厚50nmのTi薄膜と、膜厚100nmのPt薄膜を連続して成膜することにより、Ti膜とその上に形成されたPt膜からなる多結晶導電性薄膜52を形成する。

(2)そして、Pt薄膜上に全圧MOCVD法により、全圧:1000Pa(酸素分圧:500Pa)、基板温度:600℃の条件で、膜厚が1μm(1000nm)で、膜厚方向に向かって組成が一定の強誘電体薄膜53を形成することにより、図4に示すような比較例の強誘電体薄膜素子を作製した。

【0043】[実施例と比較例の比較]図5は本願発明の実施例にかかる配向性強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜の表面SEM像を示す図、図6は本願発明の実施例においてSi基板上に形成したPZT/Pt/Ti薄膜のXRDパターンを示す図、図7は本願発明の実施例にかかる配向性強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜のP-Eヒステリシスループを示す図である。また、本願発明の実施例の配向性強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜(膜厚1000nm)について電気特性を評価した結果を表2に示す。なお、表2において、tanδ及び比誘電率は、1kHz、0.1Vでの測定値である。

【0044】

【表2】

試料	$\tan \delta$ (%)	比誘電率	備考
実施例の PZT薄膜	3.1	670	膜厚:1000nm
比較例の PZT薄膜	6.3	250	膜厚:1000nm

【0045】また、図8は比較例の強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜の表面SEM像を示す図、図9は比較例においてSi基板上に形成したPZT/Pt/Ti薄膜のXRDパターンを示す図、図10は比較例の強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜のP-Eヒステリシスループを示す図である。また、比較例の強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜（膜厚1000nm）について電気特性を評価した結果を表2に併せて示す。

【0046】比較例の強誘電体薄膜の表面SEM像を示す図8より、比較例の強誘電体薄膜は、表面の凹凸が大きいことがわかる。これに対し、本願発明の強誘電体薄膜の表面SEM像を示す図5より、本願発明の強誘電体薄膜（PZT薄膜）は、表面の凹凸が比較例の強誘電体薄膜よりも大幅に小さくなっていることがわかる。

【0047】また、比較例において、基板上に形成したPZT/Pt/Ti薄膜のXRDパターンを示す図9より、PZT薄膜はペロブスカイト相になっているものの、PZT（001）のピークだけでなく、PZT（100）のピークが認められることから、90°ドメインが生じており、完全には特定軸に配向していないことがわかる。さらに、そのピーク強度はかなり弱く十分に結晶化していないことがわかる。なお、PZT（001）のロッキングカーブの半値幅は2.1°であった。これに対し、本願発明の実施例において基板上に形成したPZT/Pt/Ti薄膜のXRDパターンを示す図6より、PZT薄膜はペロブスカイト構造のPZTだけが成長しており、PZTは（001）配向していることがわかる。また、PZT（100）のピークが認められないことから、90°ドメインは形成されていないことがわかる。なお、PZT（001）のロッキングカーブの半値幅は0.4°であった。

【0048】さらに、比較例の強誘電体薄膜のP-Eヒステリシスループを示す図10から、残留分極値は約15  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と小さく、配向性がそれほど良好ではないことがわかる。

【0049】これに対し、本願発明の実施例の強誘電体薄膜のP-Eヒステリシスループを示す図7から、残留分極値は約40  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と大きな値であり、配向性が良好であることがわかる。

【0050】さらに、表2より、比較例の強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜は、 $\tan \delta$ が6.3%、比誘電率が250であるのに対して、本願発明の実施例に

かかる配向性強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜は、 $\tan \delta$ が3.1%、比誘電率が670であり、本願発明の実施例の強誘電体薄膜は、良好な特性を備えていることがわかる。

【0051】なお、上記実施例では、真空容器に供給される薄膜原料気体の組成を段階的に変化（増加）させて、Zrの割合も段階的に変化（増加）させるようにしたが、連続的に変化させることも可能である。

【0052】また、強誘電体薄膜の成膜方法としてはMOCVD法に限らず、プラズマCVD、レーザーCVD、レーザーアブレーション法、スパッタリング法、蒸着法、MBE法などを用いることも可能である。

【0053】また、上記実施例では、キャリアガスの流量を制御することにより、真空容器に供給される薄膜原料気体の組成を変化させるようにしたが、薄膜原料気体の組成の制御は、原料の気化温度、気化圧力を制御することによっても行うことが可能である。

【0054】また、上記実施例では、PbとZrのキャリアガスの流量を制御することにより、真空容器に供給される薄膜原料気体の組成を変化させるようにしているが、ZrとTiのキャリアガスの流量、もしくは、PbとTiのキャリアガスの流量を制御することによっても、真空容器に供給される薄膜原料気体の組成を変化させることが可能である。

【0055】さらに、上記実施例では、Pb、Zr、Tiの3種の原料を別々の気化器から供給するように構成したが、あらかじめPbとZrもしくはPbとTiを混合した原料を用いるように構成することも可能である。さらに、原料を適当な溶剤に溶解させて溶液として供給することも可能である。

【0056】本願発明は、さらにその他の点においても、上記実施形態に限定されるものではなく、強誘電体薄膜の膜厚や成膜条件などに関し、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0057】

【発明の効果】上述のように本願発明（請求項1）の配向性強誘電体薄膜素子は、基板上に形成された導電性薄膜上に、強誘電体薄膜が配設された構造を有する強誘電体薄膜素子において、(a)導電性薄膜を多結晶導電性薄膜とし、(b)強誘電体薄膜を、上記のPb系ペロブスカイト酸化物からなり、多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜



と、第1の強誘電体薄膜上に形成された、膜厚方向に向かって組成が一定の第2の強誘電体薄膜とを備えているとともに、第1の強誘電体薄膜と第2の強誘電体薄膜の境界部において両者の組成がほぼ等しく、かつ、強誘電体薄膜を構成する第1の強誘電体薄膜と第2の強誘電体薄膜が基板に対してc軸が垂直に1軸配向成長した構成としているので、自発分極を一方に揃えることが可能で、大きな分極値とスイッチング特性を得ることが可能であって、高密度記録媒体としても利用することが可能な配向性強誘電体薄膜素子を得ることができる。

【0058】すなわち、基板上に形成された導電性薄膜上に、Pb系ペロブスカイト酸化物からなる強誘電体薄膜が設けられた構造を有する強誘電体薄膜素子は、強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させる方法によっても得ることが可能であるが、強誘電体薄膜としてエピタキシャル膜を形成しようとする、下地となる導電性薄膜が単結晶でなければならず、そのためには、高価な酸化物単結晶基板を用いるか、複雑な積層構造が形成された基板を用いることが必要となり、製造工程の複雑化やコストの増大を招くことになるが、本願発明においては、強誘電体薄膜が、多結晶導電性薄膜上に形成されているとともに、基板に対してc軸が垂直に1軸配向成長した構造を有するペロブスカイト系酸化物薄膜であることから、導電性薄膜が形成される基板として、高価な酸化物単結晶基板や、複雑な積層構造が形成された基板を用いることが不要になり、低コストで特性の良好な配向性強誘電体薄膜素子を得ることが可能になる。

【0059】また、請求項2の配向性強誘電体薄膜素子のように、強誘電体薄膜を構成するPb系ペロブスカイト酸化物が、式： $(\text{Pb}_x\text{M}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ で表わされる強誘電体材料、すなわちチタン酸ジルコン酸鉛系材料からなるものである場合、より特性に優れた配向性強誘電体薄膜素子を得ることが可能になる。

【0060】また、請求項3の配向性強誘電体薄膜素子のように、第1の強誘電体薄膜においては、式： $(\text{Pb}_x\text{M}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ のyの値を0.05以上0.6以下とし、かつ、多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって増加するようにした場合、さらに確実に所望の特性を実現することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

【0061】また、請求項4の配向性強誘電体薄膜素子のように、第1の強誘電体薄膜におけるyの値の変化を、膜厚1nmあたり0.001以上0.1以下とした場合、さらに確実に所望の特性を実現することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

【0062】また、請求項5記載の配向性強誘電体薄膜素子のように、第1の強誘電体薄膜の膜厚を、5nm以上100nm以下とした場合、さらに確実に所望の特性を実現することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

【0063】また、本願発明においては、上述のごとく、単結晶基板を用いることを必須の要件とするものではないが、請求項6のように、基板として、Si、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、又はダイヤモンドの単結晶基板を用いた場合には、その上に結晶性の良好な多結晶導電性薄膜を成長させることが可能になる。

【0064】また、請求項7の配向性強誘電体薄膜素子のように、多結晶導電性薄膜が、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Pdのうちのいずれかを主成分とするものである場合、Pb系ペロブスカイト酸化物と格子定数がほぼ等しいため、強誘電体薄膜が結晶化しやすくなることが可能になり、さらに特性を向上させることが可能になる。

【0065】また、本願発明（請求項8）の配向性強誘電体薄膜素子の製造方法は、基板上に多結晶導電性薄膜を形成した後、多結晶導電性薄膜上にPb系ペロブスカイト酸化物からなる、c軸が単結晶基板に対して垂直に1軸配向成長している強誘電体薄膜を形成するようにしているとともに、強誘電体薄膜を形成する工程では、多結晶導電性薄膜上に強誘電体薄膜原料を、組成比率を変化させながら供給して多結晶導電性薄膜界面から膜厚方向に向かって組成が変化する第1の強誘電体薄膜を形成し、第1の強誘電体薄膜上に、強誘電体薄膜原料を組成比率が一定となるように供給して、膜厚方向に向かって組成が一定である第2の強誘電体薄膜を形成するようにしているため、自発分極を一方に揃えることが可能で、大きな分極値とスイッチング特性を得ることが可能であって、高密度記録媒体としても利用することが可能な配向性強誘電体薄膜素子を効率よく製造することができる。

【0066】また、請求項9の配向性強誘電体薄膜素子の製造方法のように、強誘電体薄膜原料を組成比率を変化させながら供給することにより、yの値が0.05以上0.6以下であって、多結晶導電性薄膜との界面から膜厚方向に向かって増加するようなPb系ペロブスカイト酸化物薄膜を第1の強誘電体薄膜として形成することにより、自発分極を一方に揃えることが可能で、大きな分極値とスイッチング特性を得ることが可能であって、高密度記録媒体としても利用することが可能な配向性強誘電体薄膜素子をより確実に製造することが可能になり、本願発明をさらに実効あらしめることができる。

【0067】また、請求項10の配向性強誘電体薄膜素子の製造方法のように、第1の強誘電体薄膜の成長速度を5nm/分以上100nm/分以下とした場合、結晶性の良好な強誘電体薄膜を備えた配向性強誘電体薄膜素子を確実に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の一実施例にかかる配向性強誘電体薄膜素子を示す断面図である。

【図2】本願発明の実施例及び比較例において、PZT

薄膜を成膜するのに用いたMOCVD装置の概略図である。

【図3】実施例で作製した強誘電体薄膜素子の強誘電体薄膜の組成変化を示す図である。

【図4】比較例の強誘電体薄膜素子を示す断面図である。

【図5】本願発明の実施例にかかる配向性強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜の表面SEM像を示す図である。

【図6】本願発明の実施例においてSi基板上に形成したPZT/Pt/Ti薄膜のXRDパターンを示す図である。

【図7】本願発明の実施例にかかる配向性強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜のP-Eヒステリシスループを示す図である。

【図8】比較例の強誘電体薄膜素子を構成する強誘電体薄膜の表面SEM像を示す図である。

【図9】比較例においてSi基板上に形成したPZT/Pt/Ti薄膜のXRDパターンを示す図である。

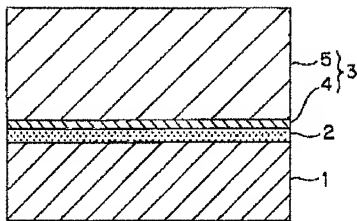
【図10】比較例の強誘電体薄膜素子を構成する強誘電

体薄膜のP-Eヒステリシスループを示す図である。

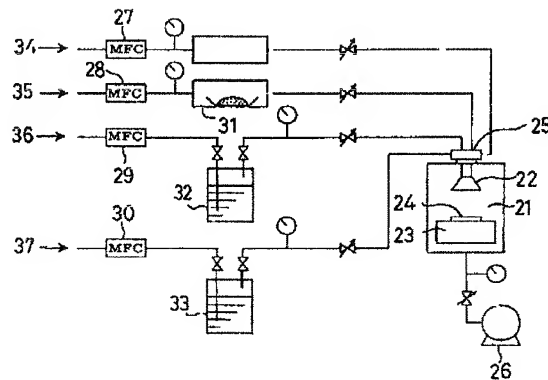
#### 【符号の説明】

- |       |                   |
|-------|-------------------|
| 1     | 基板                |
| 2     | Pt-Ti膜(多結晶導電性薄膜)  |
| 3     | 強誘電体薄膜            |
| 4     | 第1の強誘電体薄膜         |
| 5     | 第2の強誘電体薄膜         |
| 21    | 真空容器              |
| 22    | ガス吹き出しノズル         |
| 23    | 基板加熱ヒータ           |
| 24    | 基板                |
| 25    | ガス混合器             |
| 26    | 真空ポンプ             |
| 27~30 | マスフローコントローラ       |
| 31    | 固体気化器(Pb用)        |
| 32    | 液体気化器(Zr用)        |
| 33    | 液体気化器(Ti用)        |
| 34    | O <sub>2</sub> ガス |
| 35~37 | Arガス              |

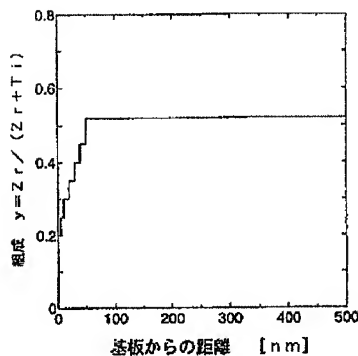
【図1】



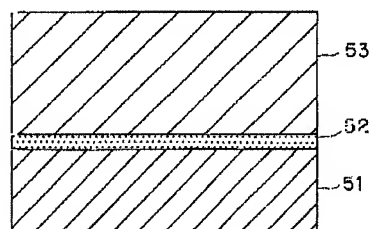
【図2】



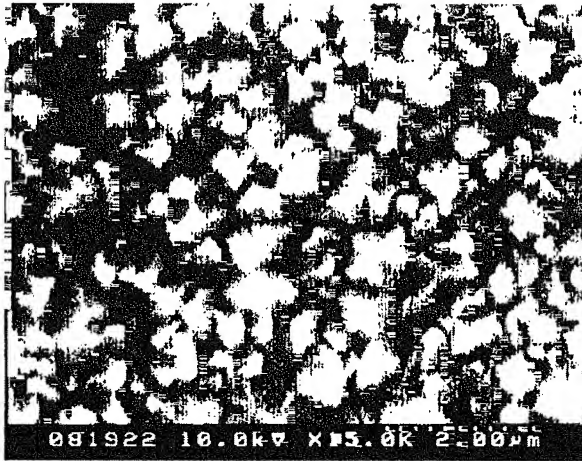
【図3】



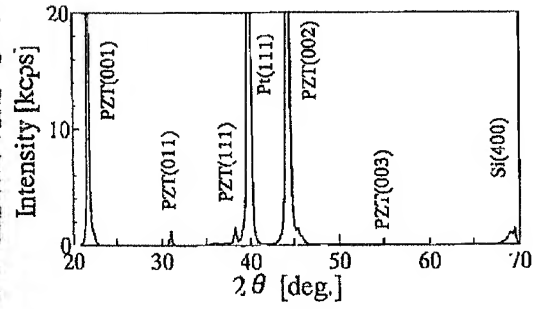
【図4】



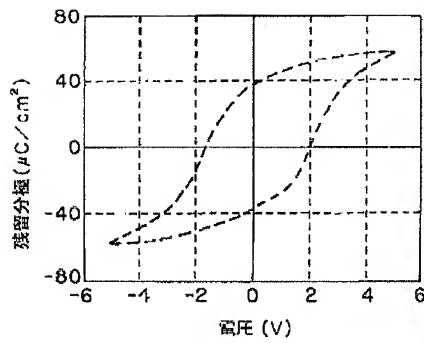
【図5】



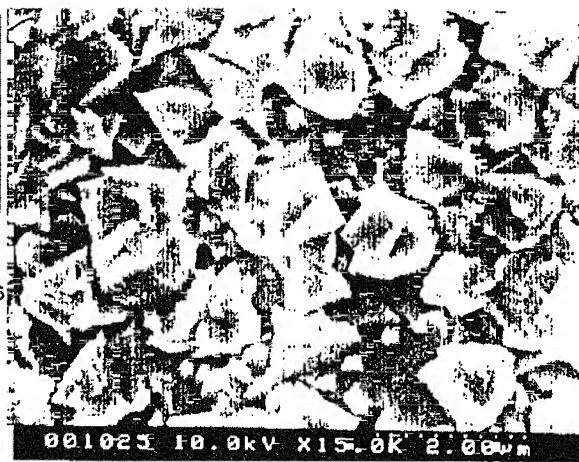
【図6】



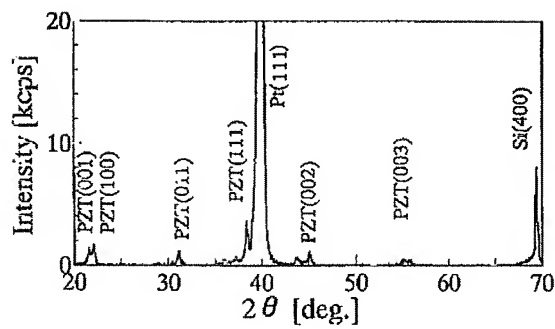
【図7】



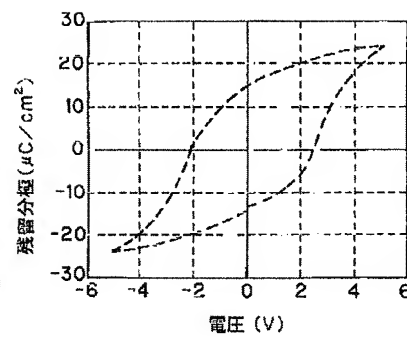
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 L	41/08	H 0 1 L 41/18	1 0 1 Z
	41/18	41/08	D
	41/22	41/22	Z

F ターム(参考) 4G048 AA03 AB01 AC04 AD02 AD06  
 AD08 AE05  
 4K030 AA11 AA14 AA16 BA42 BA46  
 CA04 CA05 FA10 HA02 LA15  
 5F058 BA11 BB05 BB06 BD01 BD05  
 BF06 BF29 BF37  
 5F083 FR01 HA02 JA15 JA38 JA39  
 PR21 PR22